Über Enolbetaine und aci-Nitrobetaine

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Von

Hans Schmeiß

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 1939
Tag der Promotion: 7. Dezember 1939

1939

Druckerei wissenschaftlicher Werke Konrad Triltsch,
Würzburg-Aumühle

N 88

Referenten: Prof. Dr. H. Leuchs.

Prof. Dr. E. Tiede.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

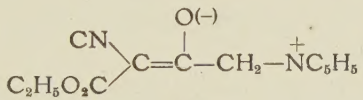
https://archive.org/details/IA41550804_0018

Unter den gerade in letzter Zeit von verschiedenen Autoren in recht großer Anzahl dargestellten und untersuchten Enolbetainen sind diejenigen von besonderem Interesse, welche durch Einwirkung von Alkali auf Pyridinium-, Chinolinium- oder Isochinoliniumsalze des Typus I entstehen, da sie in einer Reihe von Eigenschaften von

$$\left.\begin{matrix} R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(X) \\ \text{cycl. Rest} \end{matrix}\right\} \xrightarrow{\text{Alkali}} \left.\begin{matrix} R \cdot C(O^-) : CH \cdot \overset{+}{N} \\ \text{cycl. Rest} \end{matrix}\right\}$$

I II

dem normalen Betaincharakter abweichen, der den meisten übrigen Enolbetainen zukommt, so z. B. der von Benary[1]) dargestellten Verbindung III. Es handelt sich bei den ersteren um basische, farbige



III

und verhältnismäßig niedrigschmelzende Substanzen, die sich durch große Reaktionsfreudigkeit auszeichnen und deren Derivate mannigfache weitere Umwandlungen erleiden können. Verbindungen dieser Art wurden von F. Kröhnke[2]) sowie F. Krollpfeiffer und A. Müller[3]) gleichzeitig und unabhängig voneinander entdeckt und insbesondere von F. Kröhnke und seinen Mitarbeitern eingehend untersucht.

I.

Zu ihren auffälligsten chemischen Eigenschaften gehört die Fähigkeit, mit einer großen Anzahl von Stoffen farbige Verbindungen einzugehen. Solche Farbreaktionen wurden mit vielen Substanzen erhalten, die über reaktionsfähiges Halogen verfügen, wie Dibenzoyl-

[1]) B. 41, 2400 (1908).
[2]) B. 66, 604 (1933).
[3]) B. 66, 739 (1933).

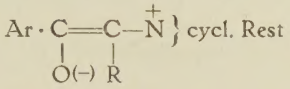
brommethan, Triphenylchlormethan, Bromal, Jodoform, Heptachlorpropan, Äthyljodid u. a., ferner mit Chinonen und aromatischen Nitroverbindungen wie die Mono-, Di- und Trinitrobenzaldehyde und Trinitrobenzol. Unter diesen Reaktionen sind zwei bei der Untersuchung der Betaine des Typus II von größter Wichtigkeit gewesen. Es sind dies die Umsetzungen mit Pikrylchlorid oder mit Chloranil. Beide, insbesondere die letztere, sind äußerst empfindlich und gestatten den Nachweis der genannten Verbindungen noch in einer Verdünnung von 1 : 200 000; besonders zeigten sie das Ende einer Reaktion und damit ihre Geschwindigkeit an. In einigen Fällen wurde auch aus dem Auftreten der Chloranilreaktion auf das Vorliegen von Enolbetainen in einem wenig begünstigten Gleichgewicht geschlossen [4]). Die Ausführung der Reaktion gestaltete sich äußerst einfach: die zu untersuchende Lösung wurde alkalisch gemacht und mit Chloroform (andere Lösungsmittel sind nicht zu empfehlen) geschüttelt, das etwas Pikrylchlorid oder Chloranil enthielt. Bei Anwesenheit von Betain färbte sich das Chloroform fast augenblicklich, u. zw. mit Pikrylchlorid violett bis rot, mit Chloranil grün. Eine Ausnahme bildeten hier wie verschiedentlich auch sonst die Chinoliniumverbindungen, die mit Chloranil eine blaue, meist sehr unbeständige Färbung gaben.

Diese Reaktionen blieben immer dann vollständig aus, wenn der Wasserstoff der Methingruppe (Formel II) substituiert war, ganz gleichgültig durch welche Reste. Die hieraus sich ergebende Vermutung, daß sie unter Abspaltung von Halogenwasserstoff und Bildung von ω-substituierten Betainen verlaufen, konnte durch die Analyse der aus ihrer Lösung in Chloroform durch Fällen mittels Petroläthers leicht krystallin erhältlichen Substanzen bestätigt werden. Ganz entsprechende Verbindungen wurden mit 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol und 1,3-Dichlor-2,4-dinitrobenzol gebildet.

Die so erhaltenen Umsetzungsprodukte der Enolbetaine mit Pikrylchlorid oder den anderen Chlornitrobenzolen bildeten schwarzviolette bis dunkelrote Pulver von metallischem Oberflächenglanz. Die entsprechenden Verbindungen mit Chloranil zeigten ähnlich intensive Färbungen. Einige der Pikrylfarbstoffe absorbieren das gesamte sichtbare Spektrum außer rot. Die Erklärung für diese intensive Farbe

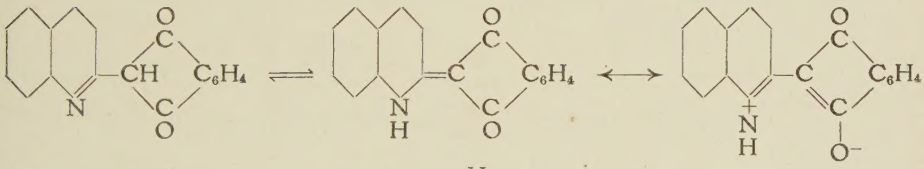
[4]) B. 70, 544 (1937).

ergibt sich aus der von F. Kröhnke[5]) für die Farbigkeit von Enolbetainen des Typus IV (R = H oder ein Kohlenwasserstoffrest)



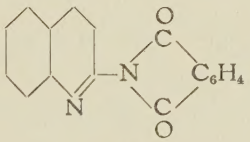
IV

gegebenen Deutung. Hiernach entsteht die Farbe durch das Zusammenwirken mehrerer Faktoren. Die gleichzeitige Anwesenheit eines Systems durchkonjugierter Doppelbindungen, von denen eine polarisiert ist, und der beiden die Ladung tragenden, koordinativ ungesättigten Atome schaffen Verhältnisse, die denen gewisser farbiger Stilbene vergleichbar sind, die in einem Kern Auxochrome, im andern Antiauxochrome tragen[6]). Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang auch das Chinophthalon (V), dessen gelbe Farbe wohl auf eine



V

tautomere Betainform zurückzuführen ist, denn die sonst ganz gleich gebaute Verbindung VI, bei der eine solche Betainform unmöglich



VI

ist, ist farblos[7]). Ferner sprechen die tiefe Farbe der Betaine aus Desylcyclammoniumsalzen wie auch chemische Gründe für das Vorliegen einer Mesomerie, deren Grenzzustände durch die Formeln

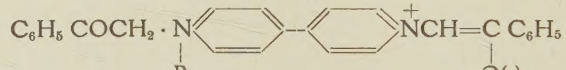
---

[5]) B. 68, 1177 (1935).
[6]) R. Wizinger, „Organische Farbstoffe", S. 45—46. 1933.
[7]) C. 1938 II, 320.

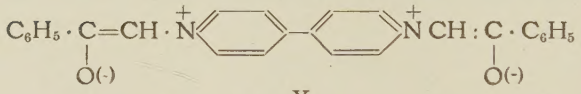
VII ⟷ VIII ausgedrückt werden[8]). Eine Bestätigung dieser Auffassung wurde neuerdings von F. Kröhnke beim Studium der

VII VIII

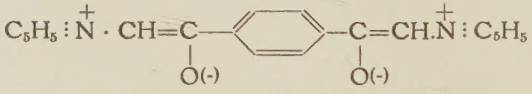
Umsetzung derartiger Verbindungen mit Nitrosoarylen erhalten[9]) (vgl. dazu auch S. 20). Noch nicht recht erklärlich ist die tief rote bzw. blaue Farbe der Betaine IX und X[10]); das Betain XI zeigte



IX

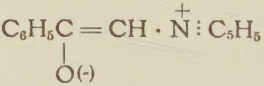


X



XI

erwartungsgemäß keine ungewöhnliche Farbvertiefung gegenüber dem Phenacylpyridiniumenolbetain (XII). (S. 36).

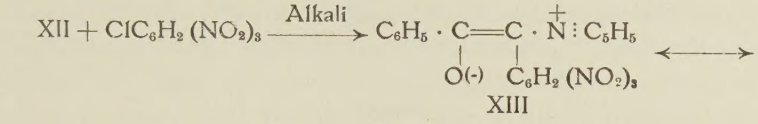


XII

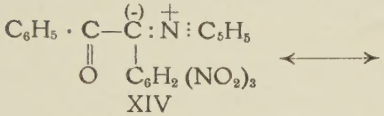
Wie schon erwähnt, verläuft die Chloranilreaktion unter Abspaltung von Halogenwasserstoff und Substitution des Methinwassertoffs. So entstand z. B. aus XII mit Pikrylchlorid XIII und mit Chloranil XVI. Überträgt man die auf die Desylverbindung VII angewandten Überlegungen auf XIII, so hat man entsprechend VIII auch

[8]) F. Kröhnke u. E. Börner, B. 69, u. zwar S. 2007. (1936).
[9]) B. 72, 527 (1939).
[10]) Unveröffentlichte Versuche von F. Kröhnke.

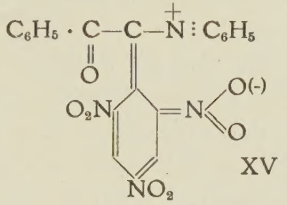
für XIII die Formel eines Carbeniatzwitterions in Betracht zu ziehen (XIV). Außerdem erhöht sich die Zahl der Mesomeriemöglichkeiten



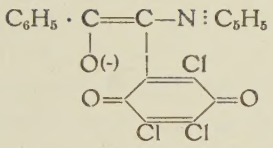
XIII



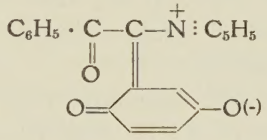
XIV



XV



XVI



XVII

gegenüber VII um drei aci-Nitrobetainformen (z. B. XV), so daß die Farbvertiefung gegenüber der Desylverbindung und erst recht gegenüber der Phenacylverbindung XII ohne weiteres verständlich wird. Wie die Eigenschaften der später zu beschreibenden aci-Nitrobetaine dartun, bedingt gerade die Mesomerie mit aci-Nitroformen besonders intensive Farbigkeit.

Entsprechend ist für die Chloranilverbindung XVI Mesomerie mit einer Carbeniatzwitterionenform und dem Phenolbetain XVII anzunehmen.

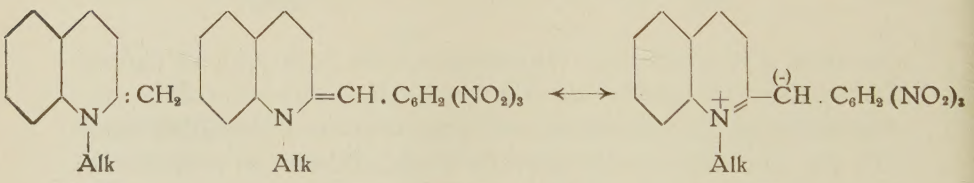
Maßgebend für das Eintreten der Chloranilreaktion ist nicht die Enolbetainnatur der untersuchten Verbindungen, sondern die Beweglichkeit des Methinwasserstoffs. Daher geben die Acalkylammoniumenolbetaine keine oder nur schwache Farbreaktionen, entsprechend ihrem sonstigen Verhalten, das eine gegenüber den Enolbetainen mit cyclisch gebundenem Stickstoff stark verminderte Reaktionsfähigkeit des Methinwasserstoffs erkennen läßt[11]). Darin, daß bei den Pyri-

[11]) F. Kröhnke u. W. Heffe, B. 70, 1720 (1937).

diniumenolbetainen der Methinwasserstoff zu reagieren vermag, zeigt sich die auch sonst häufig zu beobachtende auflockernde Wirkung des Pyridiniumrestes. Die Reaktion wird erschwert oder bleibt aus, wenn der Pyridinkern bestimmte negative Gruppen enthält, wie z. B. Chlor in 2- oder die Nitrogruppe in 3-Stellung. Die Lage des Acalkylrestes am Stickstoff ist nicht von entscheidender Bedeutung. Auch 2-Phenacylpyridinhydrobromid vermag mit Pikrylchlorid und Alkali zu reagieren [12]).

Bleibt also die Reaktion bei allen denjenigen Enolbetainen aus, die über keinen oder nicht genügend reaktiven Wasserstoff verfügen, so werden andererseits ganz ähnliche Reaktionen von Verbindungen gänzlich anderer Art geliefert, die eine genügend reaktionsfähige Doppelbindung besitzen, wie z. B. Natracetessigester [13]), der auch in anderer Hinsicht mit den Pyridiniumenolbetainen vergleichbar ist, so in seinem Verhalten gegenüber Phenylisocyanat [14]) oder Chinonen (siehe unten).

Mit Chinaldinjodäthylat, das in alkalischer Lösung entsprechend der Formel XVIII reagiert, tritt eine noch in einer Verdünnung von

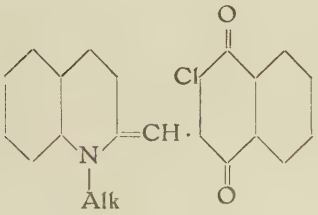


XVIII XIX XX

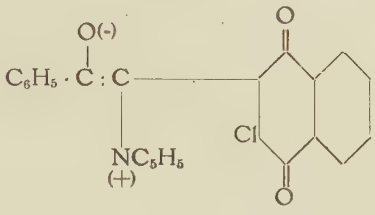
1 : 1 000 000 deutlich sichtbare Blaufärbung ein [15]). Die hierbei entstehende Verbindung wurde von M. Coenen [16]) im Rahmen einer anders gerichteten Untersuchung ebenfalls erhalten und ihre Konstitution entsprechend der Formel XIX ermittelt (S. 6). Es ist wohl auch hier Mesomerie anzunehmen (XX). Coenen konnte auch andere, ähnlich gebaute Verbindungen mit Pikrylchlorid umsetzen, doch stets nur dann, wenn keines der Wasserstoffatome der Methylengruppe substituiert war. Neu dargestellt wurde die Verbindung aus

[12]) F. Kröhnke, B. 68, u. zw. S. 1195 (1935).
[13]) E. Dittrich, B. 23, 2720 (1890).
[14]) F. Kröhnke und H. Kübler, B. 70, 538 (1937).
[15]) B. 68, u. zw. S. 1184 (1935).
[16]) Dissert. M. Coenen, Bonn 1935.

2,3-Dichlornaphthochinon-1,4 und Chinaldinjodäthylat, die in ihrer Zusammensetzung ganz der in dunkelgrünen Nadeln krystallisierenden Verbindung aus Phenacylpyridiniumenolbetain und Dichlornaphthochinon entspricht. (Formeln XXI und XXII.) Sie bildet blaue



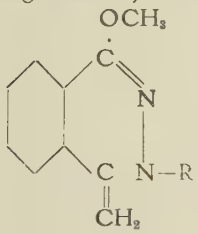
XXI



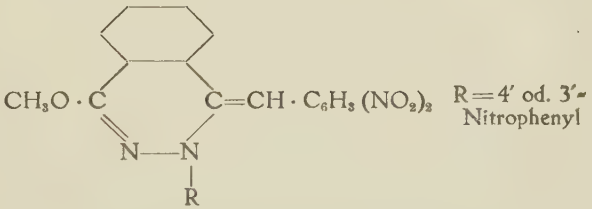
XXII

Nadeln, die sich merkwürdigerweise in Chloroform, Alkohol und Aceton mit grüner Farbe lösen. Die Verbindung XXII zeigte eine merkwürdige Eigenschaft: bei Liegenlassen in feuchtem Zustand oder bei Stehenlassen ihrer Lösungen ging sie unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in eine halogenfreie, hochschmelzende, in den meisten organischen Mitteln schwerlösliche rote Substanz ungeklärter Konstitution über, die sich auch bei mehrstündigem Kochen in konzentrierter Salzsäure nicht löste. Die rote Verbindung enthielt bedeutend mehr Kohlenstoff als die grüne.

Eine Reihe von Reaktionen, die den hier erwähnten durchaus entsprechen, wurde von F. M. Rowe und H. J. Twitchett ausgeführt[17]). 1-Methoxy-3-(4′-nitroaryl)-4-methylen-3 : 4-dihydro-



XXIII



XXIV

phthalazine (XXIII) setzten sich mit 2,4-Dinitrochlorbenzol in Alkohol bei Gegenwart von Alkaliacetat zu den tief roten, in festem Zustande schwarzen 1-Methoxy-3-(4′ oder 3′ nitrophenyl)-4-(2″, 4″-

[17]) J. chem. Soc. London 1936, 1708.

dinitrobenzyliden)-3 : 4-dihydrophthalazinen um (XXIV). Acetessigester und Malonester gaben unter den gleichen Bedingungen rote, bzw. gelbe Färbungen und 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon das 4-(2',4'-Dinitrophenyl)-derivat. Die Pikrylchloridreaktion im weiteren Sinne ist also — gegebenenfalls in etwas abgeänderter Form — zur Erkennung beweglichen Wasserstoffs recht vielseitig anwendbar.

XIII und XVI lösten sich wie die übrigen farbigen Verbindungen in verdünnten Säuren mit gelber Farbe. Perchlorsäure fällte farblose bis gelbe Salze von saurer Reaktion gegen Lackmus. Der Acylrest ließ sich sowohl mit Alkalien wie auch mit Säuren nur schwer abspalten. Erst dreistündiges Erhitzen mit alkoholischer n-Natronlauge lieferte aus der Chlordinitrophenylverbindung 86% Benzoesäure, während nach siebentägiger Einwirkung 5n-Salzsäure auf dem Wasserbade aus XIII nur 63% der Theorie an Benzoesäure erhalten werden konnten. In keinem Falle entstanden Pikrinsäure oder Pikrate. Auch dies spricht dafür, daß der Trinitrophenylrest nicht an Sauerstoff gebunden ist. Das Verhalten der farbigen Körper bei der Hydrolyse entspricht dem der Diacylmethyl-pyridiniumsalze [18]); allerdings werden sie durch Säuren schwerer als diese gespalten.

Da der Pikrylrest auch in diesen Verbindungen ähnlich wie ein Acyl wirkt, wurde vermutet, daß sie ebenfalls genau wie die Diacylmethyl-pyridiniumenolbetaine mit Benzoylchlorid unter Bildung eines O-benzoylierten Chlorides reagieren könnten. Beim Stehenlassen der Lösung von XIII in Chloroform mit Benzoylchlorid krystallisierte jedoch statt der erwarteten Verbindung nur das durch Auflösen des Betains in alkoholischer Salzsäure und Fällen mit Äther leicht darstellbare rote Chlorid von XIII aus. Bei Zugabe von Wasser wurde dieses Chlorid augenblicklich unter Abscheidung des Betains quantitativ zersetzt.

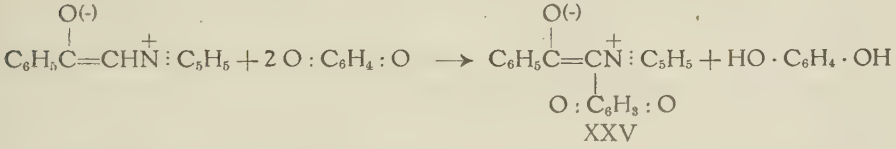
Einen ganz anders gerichteten Verlauf als bei den übrigen farbigen Verbindungen nahm die Reaktion bei Einwirkung von Alkali auf ω-Trinitrophenylverbindungen. Bei Zugabe von wässeriger Kalilauge zu ihrer alkoholischen Lösung schieden sich im Verlaufe weniger Minuten ausgezeichnete krystallisierende, hochschmelzende rote Körper aus, die unter Abspaltung einer der Nitrogruppen entstanden waren, deren Analysenwerte aber noch keinen sicheren Schluß auf

---

[18]) F. Kröhnke u. W. Heffe, B. 70, 866 (1937).

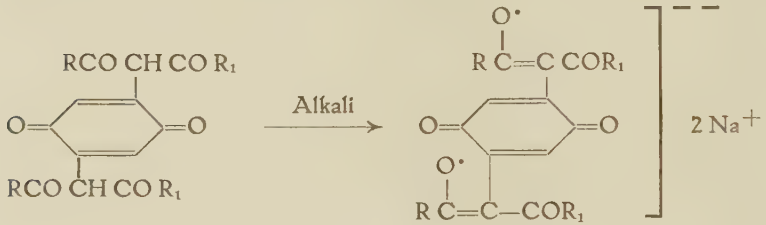
ihre Konstitution zuließen. Die roten Körper erwiesen sich als wenig reaktionsfähig und in den gebräuchlichen organischen Mitteln schwerlöslich, ließen sich aber aus Acetophenon umkrystallisieren. Benzoesäure wurde neben ihnen nur spurenweise erhalten. Die aus XIII gewonnene Substanz löste sich in kochender konzentrierter Salzsäure langsam auf. Aus der Lösung ließen sich durch Ausschütteln mit Äther reichliche Mengen Benzoesäure isolieren. Bei Verdünnen der salzsauren Lösung mit Wasser schied sich eine in dunkelbraunen Nadeln krystallisierende Verbindung aus, die mit konzentrierter Salzsäure glatt eine farblose Lösung bildete, aber bei hinreichender Verdünnung vollständig wieder ausgeschieden wurde. Auch sie war in organischen Mitteln nur wenig löslich. Oberhalb 308° zersetzte sie sich langsam, ohne zu schmelzen.

Da nicht nur Chloranil und Dichlornaphthochinon, sondern auch nicht halogenhaltige Chinone wie das gewöhnliche p-Chinon (nicht aber o-Chinone oder 1,2-Diketone) mit Enolbetainen eine wenn auch nur vorübergehende Grünfärbung des Chloroforms ergaben, wurde zunächst vermutet, daß es sich in allen Fällen um Molekülverbindungen handele und das Vorhandensein von Halogen ohne Einfluß sei. Nun hatte aber die Analyse der Verbindung aus Dichlornaphthochinon (XXII) gezeigt, daß auch hierbei Chlorwasserstoff abgespalten wird. Da die nicht chlorierten Chinone fast die gleichen, nur weniger beständige Färbungen gaben, war nunmehr anzunehmen, daß auch hier der Methinwasserstoff reagieren und eine Verbindung XXV



entstehen könnte. Der freiwerdende Wasserstoff müßte von einem zweiten Molekül Chinon unter Bildung von Hydrochinon aufgenommen werden. Tatsächlich konnten bei Arbeiten unter Stickstoff reichliche Mengen Hydrochinon, bzw. Chinhydron isoliert werden. Ist weniger Chinon vorhanden, wird jedenfalls auch das zur Verknüpfungsstelle p-ständige Wasserstoffatom durch den Enolbetainrest ersetzt. Eine ähnliche Farbreaktion geben, wie W. Kesting festgestellt hat, auch eine Reihe anderer Verbindungen mit beweglichem

Wasserstoff, wie Malonester, Acetessigester, Malonitril und Benzoylaceton mit Chinonen bei Gegenwart von Alkali [19]). Es erschien sicher, daß hier ein ähnlicher Reaktionsverlauf statthat wie bei der Chinonreaktion der Enolbetaine. Diese Vermutung wird dadurch gestützt, daß bei der Umsetzung des Benzoylacetons mit p-Chinon nach Kesting ebenfalls Hydrochinon entstand. Es wurden so beträchtliche Mengen davon gebildet, daß die Möglichkeit einer Wasserabspaltung zwischen dem Carbonylsauerstoff und dem Wasserstoff der Methylengruppe ausgeschlossen erscheint. Die Durchsicht der Literatur zeigte, daß bereits vor langem H. v. Pechmann [20]) und danach M. Ikuta [21]) die Einwirkung von Chinon auf Acetessigester studiert



XXVI
gelb

XXVII
violettgelb

haben, u. zw. unter wesentlich anderen Bedingungen, nämlich in Alkohol bei Gegenwert von Zinkchlorid und in Abwesenheit von Alkali. Der japanische Forscher erkannte, daß hierbei eine Verbindung der Formel XXVI entsteht und Hydrochinon auftritt. Bei Chinonüberschuß bleibt das eine p-Wasserstoffatom unsubstituiert. Bei der Kesting-Reaktion, also in alkalischer Lösung, werden wohl die gleichen Verbindungen gebildet. Ihre Alkalisalze, z. B. XXVII, weisen mehrfach gekreuzte Doppelbindungen auf. Das macht im Verein mit ihrer Salznatur die intensive Farbe verständlich. Auch die Enolbetaine reagierten mit Chinon in Alkohol bei Gegenwart von Zinkchlorid. Wurde zu einer eisgekühlten Lösung von Chinon und Zinkchlorid in Alkohol p-Chlorphenacyl-pyridinium-enolbetain in wenig Alkohol gegeben, so trat eine äußerst intensive tiefgrüne Farbe auf, die jedoch auch in der Kälte sehr bald, rasch aber bei Zimmer-

[19]) B. 62, 1422 (1929).
[20]) B. 21, 3005 (1888).
[21]) Journ. prakt. Chem. (2) **45**, 65.

temperatur nach Braun umschlug. Bei Erhitzen der Lösung fiel ein amorpher brauner Niederschlag. Bei Eingießen der grünen Lösung in verdünnte Salzsäure entstand eine gelbe Lösung, aus der sich nach Zugabe von Perchlorsäure und Einengen ein zähes Harz abschied. Es ergab sich also auch hier wieder weitestgehende Analogie zum Verhalten des Acetessigesters. Eine ganz ähnliche Reaktion wurde von R. Craven zur qualitativen Prüfung auf einige Chinone vorgeschlagen[22]). Diese gaben mit Äthyl-cyanacetat in alkoholischem Ammoniak intensive Färbungen, p-Benzochinon z. B. blau. Einige der farbigen Verbindungen wurden isoliert, ihre Konstitution jedoch nicht angegeben. Eine eingehendere Untersuchung derselben wurde angekündigt.

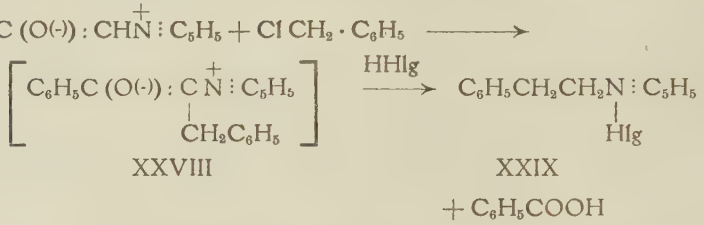
Während also bei den Umsetzungen mit Polynitrochlorbenzolen, Chlorchinonen und Chinonen mit Methinenolbetainen ausschließlich der bewegliche Wasserstoff reagierte, ganz ähnlich wie bei den Umsetzungen dieser Verbindungen mit Acetessigester und vielen anderen Stoffen, die ebenfalls über genügend beweglichen Wasserstoff verfügen, wurde mit Trinitrobenzol eine wahre Molekülverbindung im Verhältnis 1 : 1 gebildet.

II.

Bei den Farbreaktionen der Methinenolbetaine mit Halogenalkylen war ein grundsätzlich gleichartiger Reaktionsverlauf zu erwarten. Es zeigte sich jedoch in einigen Fällen, z. B. bei der Umsetzung mit Triphenylchlormethan und mit Äthyljodid, daß die Ausbeuten auch nach Abänderung der gewohnten Arbeitsweise in verschiedener Richtung so gering blieben, daß eine Untersuchung der farbigen Verbindungen unmöglich war. Vielleicht ist dies darin begründet, daß die Reaktionen so langsam verlaufen, daß der größte Teil des Betains einfach Säurespaltung[18]) erleidet und auch das Halogenalkyl hydrolysiert wird. Es gelang aber, Benzylhalogenide in der zu erwartenden Weise umzusetzen. Die Reaktion ließ sich nach anfänglich schlechten Ausbeuten glatt und bequem ausführen, indem die Reaktionspartner in wässrigem Alkohol mit Calcium- oder Bariumhydroxyd geschüttelt wurden, bis in der Lösung mit Hilfe der Chloranilreaktion kein Enolbetain mehr nachzuweisen war. Bei

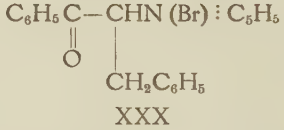
[22]) Journ. chem. Soc. London 1931, 1605.

dieser Arbeitsweise entstanden in Ausbeuten bis zu 70% N-Phenäthylpyridiniumsalze, die mit Ausnahme der unsubstituierten Verbindung XXIX auf andere Weise nicht leicht zugänglich sein dürften.



XXVIII XXIX

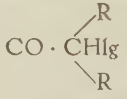
Die als Zwischenprodukt anzunehmende acylierte Verbindung XXVIII muß unter den Versuchsbedingungen sogleich den Acylrest verlieren,



XXX

denn das aus Brombenzylacetophenon und Pyridin darstellbare Salz XXX erleidet auf Zusatz von Alkali unmeßbar rasch Säurespaltung[18]). Bei den Reaktionen wurden häufig vorübergehende Rotfärbungen beobachtet; vielleicht kommen sie den Verbindungen XXVIII zu. Die Benzylchloride reagierten bei allen diesen Umsetzungen entweder schlechter als die Bromide oder garnicht, wie auch sonst immer wieder festgestellt wurde, daß die Chloralkyle und ω-Chlorketone reaktionsträger sind als die entsprechenden Bromverbindungen. Phenacylisochinoliniumbromid ließ sich in dieser Weise nicht zu N-Phenäthylisochinoliniumsalz umsetzen.

III.

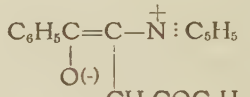
Wie zu Anfang angedeutet, findet auch mit Halogenketonen, wie z. B. ω-Bromacetophenon, Reaktion statt und ebenso mit solchen, welche die Gruppe  enthalten, wenn einer der Reste negativ ist, wie z. B. Desylbromid, ω-Dibromacetophenon und Dibenzoylbrommethan. Unter den genannten Umsetzungen wurde

diejenige mit ω-Bromacetophenon näher untersucht, jedoch ist die Konstitution der dabei erhaltenen Verbindungen noch nicht aufgeklärt.

Zunächst zeigte sich, daß nach den vorerwähnten Arbeitsweisen nur harzige Produkte erhalten werden, die sich nicht zur Krystallisation bringen ließen. Die Reaktion wurde nunmehr in der folgenden Weise ausgeführt: 2 Äquivalente Phenacylpyridiniumbromid wurden in Wasser gelöst, Kaliumcarbonat hinzugegeben und das Enolbetain mit Chloroform ausgeschüttelt. Aus diesen Lösungen ließen sich durch Schütteln mit Perchlorsäure gegen 60% des Pyridiniumsalzes zurückgewinnen. Zu der Lösung des Betains in Chloroform wurde ein Äquivalent Bromacetophenon gegeben. Bei der nunmehr zu erwartenden Reaktion sollte die freiwerdende Säure von dem überschüssigen Betain gebunden und auf diese Weise die vielleicht schädliche Einwirkung von Alkali auf das zu erwartende Produkt vermieden werden. Die Lösung färbte sich dunkel. Nach einigen Minuten begann tatsächlich Ausscheidung von Phenacylpyridiniumbromid. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Salz abgesaugt, das aus der Lösung gewonnene Produkt zunächst mehrfach mit Äther ausgekocht und darauf mit demselben Mittel einige Stunden extrahiert. Die in Äther löslichen Produkte erwiesen sich als identisch. Sie krystallisierten in zwei Formen, einer gelben und einer orangeroten. Die gelben Krystalle konnten nicht immer und nie frei von den roten erhalten werden. Sie gingen beim Stehenlassen unter der Mutterlauge innerhalb einiger Stunden vollständig in diese über. Diese farbige, ätherlösliche Verbindung war überraschenderweise stickstoffrei. Der in Äther unlösliche braune Rückstand war noch stickstoffhaltig und löste sich in warmer verdünnter Salzsäure unter teilweiser Verharzung auf. Diese Lösung wurde mit Tierkohle behandelt und mit Perchlorsäure versetzt. Es fiel ein gelbes, zunächst amorphes, nur langsam krystallisierendes Perchlorat, das mit wässrigem Pyridin und Chloroform in den stickstoffreien farbigen Körper überging. Es war anzunehmen, daß der Stickstoff als Pyridin abgespalten wurde. Dieses mußte unter den Reaktionsbedingungen mit dem im Überschuß vorhandenen Bromacetophenon (von den zwei Äquivalenten Pyridiniumsalz waren ja nur gegen 60% als Enolbetain im Chloroform enthalten) zu Phenacylpyridiniumbromid zusammentreten. Tatsächlich wurde weit mehr davon erhalten, als der Hälfte des in der Lösung

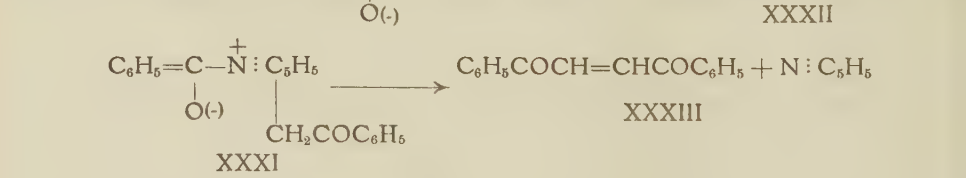
enthalten gewesenen Enolbetains entspricht. Bromacetophenon war zum Schluß der Reaktion entweder garnicht oder nur in sehr geringer Menge vorhanden.

Es gelang nicht, in der gleichen Weise auch Phenacyldimethylammoniumenolbetain[11]) mit Bromacetophenon zur Umsetzung zu bringen. Da der Methinwasserstoff dieses Betains nicht beweglich ist, spricht dieser Befund im Verein mit allen übrigen Erfahrungen dafür, daß auch diese Reaktion am Methinwasserstoff einsetzt unter Bildung von XXXI. Diese könnte nun analog dem Verhalten der ω-Alkyl-



XXXI

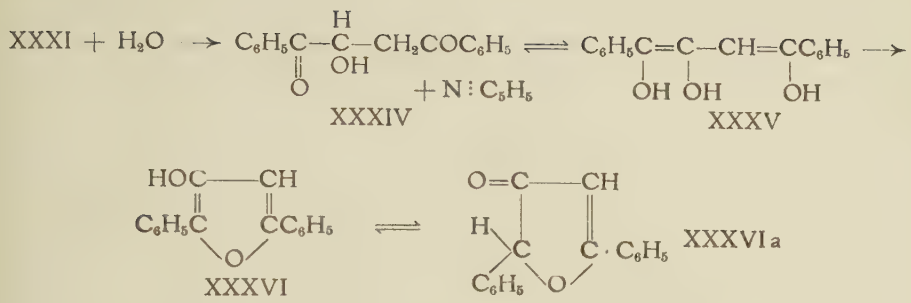
und ω-Oxyalkylpyridiniumsalze[23]) unter Abspaltung von Benzoesäure in Propiophenonyl-enolbetain übergehen, welch letzteres unter den Reaktionsbedingungen in Vinylphenylketon (XXXII) und Pyri-



XXXI

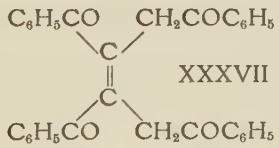
din weiterzerfallen müßte[24]). Hierfür waren jedoch keine Anzeichen vorhanden. Da XXXI ein C-Benzoylderivat des Propiophenonylbetains ist, erschien auch ein ganz entsprechender Zerfall unter Bildung von Dibenzoyläthylen (XXXIII) sehr wahrscheinlich. Diese Vermutung bestätigte sich ebenfalls nicht, denn die beiden Formen der stickstoffreien Verbindung sind nicht identisch mit cis- oder trans-Dibenzoyläthylen, die beide schon lange bekannt sind. Die Pyridinabspaltung könnte schließlich auch so erfolgen, daß unter Aufnahme eines Moleküls Wasser XXXIV gebildet wird, welches, wohl aus der

[23]) B. 67, 656 (1934); B. 68, 1351 (1935).
[24]) B. 68, u. zw. S. 1183 (1935).



Trienolform XXXV, in 2,5-Diphenyl-β-oxyfuran übergeht, wobei es allerdings zweifelhaft bleibt, ob ein solcher Ringschluß unter den milden Bedingungen der Reaktion vorsichgehen kann. Bei dem Furan erschien zwar die Existenz zweier Formen möglich (XXXVI und XXXVI a), doch blieb die Farbe auf diese Weise unerklärt. Die Durchsicht der Literatur zeigte, daß auch diese Verbindung bereits bekannt ist[25]). Sie ist nur in der Ketoform beständig, farblos und schmilzt bei 93°.

Schließlich konnte man annehmen, daß sich je zwei der Kohlenstoffreste zu 1,2-Diphenacyl-1,2-dibenzoyläthylen vereinigt hatten (XXXVII). Ein Produkt dieser Formel wurde von R. E. Lutz und



S. Palmer[26]) als ein bei 183—184° schmelzender, farbloser Körper erhalten. Nun sind aber nach der Formel XXXVII außer den durch die Äthylenbindung bedingten cis-trans-Isomeren noch eine Anzahl weiterer, in verschiedener Weise enolisierter Isomeren denkbar, von denen sehr wohl einige farbig sein könnten. Mithin war es denkbar, daß die Hydrierung zu dem ebenfalls von Lutz und Fred S. Palmer dargestellten Diphenacyl-dibenzoyl-äthan führen würde. Bei einem Vorversuch nahmen 115 mg in Alkohol binnen 20′ erwartungsgemäß 33—34 ccm Wasserstoff auf, doch verlief die Hydrierung bei zwei Wiederholungen in größerem Maßstabe mit zwei verschiedenen

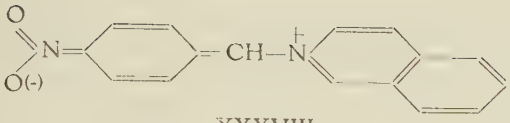
[25]) E. P. Kohler u. D. W. Woodward, Journ. Amer. chem. Soc. 58, 1933 (1936).
[26]) Journ. Amer. chem. Soc. 57, 1947 (1935).

Platinkatalysatoren und einem Versuch mit Palladium-Tierkohle nicht glatt. Im ersten Versuch waren nach Verdunsten des Alkohols farblose, nach dem Abpressen auf Ton bei 115° schmelzende Nadeln erhalten worden. Auch bei späteren Versuchen wurden neben unverändertem Ausgangsmaterial geringe Mengen farbloser Krystalle erhalten, die in kaltem Äther besser als das Ausgangsmaterial löslich waren und aus dem farbigen Material herausgewaschen werden konnten. Es erscheint äußerst fraglich, ob es sich hierbei um ein mit dem hochschmelzenden Präparat von Lutz und Palmer identisches Produkt handelte, zumal sich auch die Resultate der Elementaranalyse der farbigen Verbindungen nur schwer mit der Annahme vereinen lassen, daß XXXIII, XXXVI oder XXXVII entstanden waren; die Werte für C liegen um etwa 0,5% zu tief.

Die orangefarbene Substanz löste sich nicht in Wasser, wohl aber in Säuren oder Basen, z. B., unter Zersetzung und mit roter Farbe, in Natronlauge. Ein Semicarbazon oder Phenylhydrazon konnte nicht erhalten werden. Aus Eisessig-HBr krystallisierte die Substanz nach längerem Stehen unverändert wieder aus. Mit Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure trat, offenbar unter Zersetzung, Dunkelfärbung ein. Es wurde versucht, das Molekulargewicht nach Rast und aus der Siedepunktserhöhung in Alkohol zu bestimmen. Die so erhaltenen Werte waren 231 und 234, bzw. 214, d. h. entsprechend XXXIII oder einem Isomeren davon. Da aber aus der alkoholischen Lösung nur ein Harz zurückgewonnen wurde, also Zersetzung eingetreten war, erscheinen diese Zahlen wenig zuverlässig.

IV.

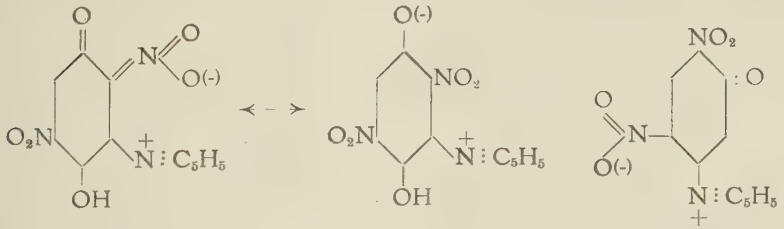
Bei den mannigfachen Analogien zwischen Enolen und aci-Nitroverbindungen war die Existenz stabiler aci-Nitrobetaine sehr wahrscheinlich. Diese Vermutung wurde schon durch die ersten orientierenden Versuche bekräftigt. Beim Schütteln der wässrigen Lösung von p-Nitrobenzylpyridiniumbromid mit Chloroform und Natronlauge (nicht Alkalicarbonat) färbte sich das Chloroform erst grün, dann rotbraun. Aus der hellbraunen Chloroformlösung der Isochinoliniumverbindung ließ sich das Salz zurückgewinnen. Dieses Verhalten dürfte wohl durch das Entstehen einer Verbindung der Konstitution XXXVIII zu erklären sein. o-Nitrobenzylisochinolinium-



XXXVIII

chlorid lieferte mit Alkali einen blaßgelben amorphen Niederschlag, doch ließ sich das Salz aus diesem nicht regenerieren. Keine Färbungen ergaben o-Nitrobenzylpyridiniumbromid und erwartungsgemäß die m-Nitroverbindung, auch nicht bei Schütteln mit Chloroform.

Bei späterer Durchsicht der Literatur zeigte sich, daß bereits einige Nitrobetaine bekannt sind. So wurden durch E. de Barry-Barnett, James W. Cook und Ernest P. Driscott eine Reihe von Verbindungen beschrieben, für welche die Autoren aci-Nitrobetainformeln vorschlagen[27]), nämlich XXXIX und ILI, Alizarin-3-pyridinium-4-nitrobetain und Alizarin-4-pyridinium-3-nitrobetain. Die beiden Alizarinbetaine werden als rote Körper beschrieben, die sich aus Bromwasserstoffsäure bromfrei wieder ausscheiden. In dieser Beziehung erinnern sie an die braune Substanz, welche durch Hydrolyse der bei Einwirkung von Alkali auf den violetten „Pikrylkörper" entstandenen roten Verbindung erhalten wurde (S. 9). Ähnlich wie die hier zu beschreibenden waren auch diese Betaine



XXXIX XL XLI

in organischen Mitteln schwer löslich. Immerhin bleibt bei diesen Verbindungen die Möglichkeit bestehen, daß es sich um Phenolbetaine handelt (XL); heute muß man wohl annehmen, daß zwischen beiden Formen Mesomerie besteht (s. u.). Mit dem gleichen Rechte wie die hier zu behandelnden sind die von W. Schneider und

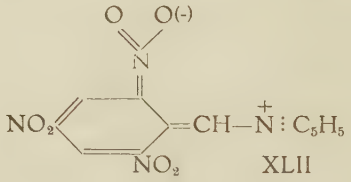
---

[27]) Journ. chem. Soc. London, 121, 1382 (1922); 123, 510 (1923).

Mitarbeitern erhaltenen Verbindungen als aci-Nitrobetaine zu bezeichnen [28]).

Für die Darstellung von aci-Nitrobetainen erschienen zunächst Phenylbromnitromethan und Bromnitromethan besonders geeignet, da sie leicht in die aci-Form überzugehen vermögen. Versuche, durch Erhitzen der Reaktionspartner in Alkohol, Nitromethan oder ohne Lösungsmittel die entsprechenden Pyridiniumsalze darzustellen, ergaben nicht das gewünschte Resultat; es wurde nur Pyridinhydrobromid erhalten.

Zu isolierbaren und teilweise beständigen aci-Nitrobetainen gelangte man jedoch, wenn in den Benzoylrest von XXXVIII weitere Nitrogruppen eingeführt wurden. Versetzte man eine verdünnte wässrige Lösung von 2,4-Dinitrobenzylpyridiniumchlorid mit n-Kaliumcarbonat, so färbte sie sich nur schwach graublau. Bei Zugabe von Chloroform und Umschütteln wurde dieses intensiv dunkelblau und bald schieden sich feine, schwarzblaue Nadeln von kupferfarbenem Oberflächenglanz ab. Aus konzentrierteren wässrigen Lösungen krystallisierte bei Alkalizusatz das Betain. Seine Analyse gelang nicht, da es beim Trocknen in Zersetzung überging, wohl aber erwiesen sich die Verbindungen XLII und XLIII als haltbar. Die blaue Dinitrobase XLIV gab mit Salzsäure glatt das Chlorid zurück. Die Anordnung ihrer Atome ist nicht zweifelhaft.



XLII

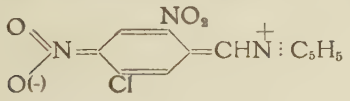
Die Möglichkeit einer Aufspaltung des Pyridinringes wird — von der leichten Regenerierbarkeit des Ausgangssalzes abgesehen — auch dadurch ausgeschlossen, daß diese Verbindung mit p-Nitrosodimethylanilin und mit Nitrosobenzol unter Abspaltung von Pyridin Nitrone bildete. Diese Reaktion vollzog sich in Anbetracht der Schwerlöslichkeit des Betains erstaunlich leicht und schnell.

---

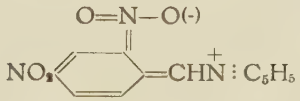
[28]) W. Döbling, Diss. Jena 1926; W. Schneider u. Mitarbeiter, B. 70, 1645 (1937).

Durch den Eintritt einer weiteren Nitrogruppe in XXXVIII wurde dessen Löslichkeit bedeutend erniedrigt und damit seine Beständigkeit erhöht, doch dürfte zu dieser noch ein weiterer Umstand beitragen. Entsprechend wie für XIII und XVI ist auch hier Mesomerie mit einem Carbeniatzwitterion (d. h. mit einem C-Betain mit negativer Ladung am Kohlenstoff) anzunehmen. Die Zahl der Mesomeriemöglichkeiten wächst mit jeder neu eintretenden Nitrogruppe. Nun ist aber der Energieinhalt mesomerer Verbindungen geringer als der ihrer „Grenzformen“ [29]). Es wird daher die Existenz dieser wie auch anderer Verbindungen durch die Möglichkeit gewährleistet sein, in diesem energieärmeren, mesomeren Zustande zu verharren.

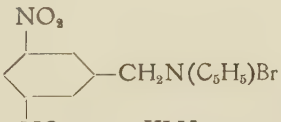
Um zu beweisen, daß in den untersuchten Verbindungen wirklich aci-Nitrobetaine und nicht etwa reine Carbeniatzwitterionen



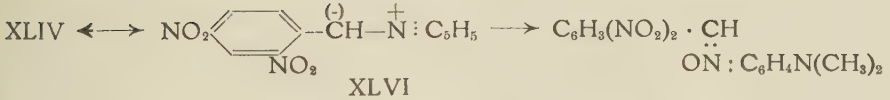
XLIII



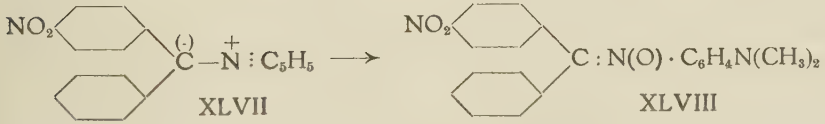
XLIV



XLV



XLVI



XLVII XLVIII

vorliegen, wurde das 3,5-Dinitrobenzylpyridiniumbromid (XLV) dargestellt. Eine mit Alkali etwa auftretende tiefe Farbe wäre hier nur einem C-Betain zuzuschreiben, da eine aci-Nitroform hier nicht möglich ist. Wie erwartet, zeigte sich mit Chloroform und Alkali keine Farbe. Auf Zusatz von Alkohol wurde die wässrige Schicht

[29]) B. Eistert, „Tautomerie u. Mesomerie, S. 64. Stuttgart 1938

schwach rot, doch ging kein Betain in das Chloroform, während alle bekannten derartigen Betaine in Chloroform löslich waren. Offenbar rührt die Farbe von einer Zersetzung der Ammoniumbase her. Ist also die Möglichkeit ausgeschlossen, daß es sich bei den tieffarbigen Basen aus den anderen Nitrobenzylpyridiniumsalzen um reine C-Betaine handelt, so sprechen doch außer den schon erwähnten auch chemische Gründe für das Vorliegen einer Mesomerie, nämlich das Verhalten der genannten Verbindungen gegen p-Nitrosodimethylanilin.

Wie von F. Kröhnke gezeigt werden konnte, lassen sich Carbeniatzwitterionen allgemein mit Nitrosoarylen umsetzen, und zwar auch dann, wenn das negativ geladene C-Atom keinen Wasserstoff trägt, dessen Reaktionsfähigkeit man die Umsetzung zuschreiben könnte [30]). Genau entsprechend reagieren übrigens auch aliphatische Diazoverbindungen, die mit Nitrosoarylen Verbindun-

$$\text{Diazoverb.:}\quad R_1 \,|\, \overset{R_2}{\underset{-}{\overline{C}}} \,|\, \overset{+}{N} \,|||\, N + O \,\text{1}\, \overline{N} \,|\, R \rightarrow R_1 \,|\, \overset{R_2}{\overline{C}} \,||\, NR + N_2 \qquad (L)$$

$$\text{Carbeniat-zwitterion}\quad R_1 \,|\, \overset{R_2}{\underset{-}{\overline{C}}} \,|\, \overset{+}{N} \,\vdots\, C_5H_5 + O \,\text{1}\, \overline{N} \,|\, R \rightarrow R_1 \,|\, \overset{R_2}{\overline{C}} \,||\, NR + NC_5H_5$$

gen des Typus L bilden. Auch sie verfügen, genau wie die Betaine, über ein einsames Elektronenpaar (XLIX) [31]), und dieses ist es, welches die Reaktion bedingt. Sie ist also typisch für Verbindungen, welche an einem C-Atom ein solches Elektronenpaar tragen. Wie nach dieser Auffassung zu erwarten war, gab auch die Verbindung XLVII, in welcher der Wasserstoff von der XXXVIII (S. 17) entsprechenden Pyridiniumverbindung durch den Phenylrest ersetzt ist (wodurch nach allgemeinen Erfahrungen die C-Betainform gegenüber der entsprechenden Methinverbindung begünstigter wird [31]), glatt das Nitron XLVIII, welches durch Erhitzen mit Schwefelsäure in p-Nitrobenzophenon übergeführt wurde. Genau gleich verhält sich unter anderen das Desylpyridiniumenolbetain VII (S. 5), welches ebenfalls ohne weiteres Nitrone liefert. Auch bei dem Pikrylfarb-

---

30) B. 72, 527 (1939).

31) Schreibweise der Elektronenformeln nach P. Baumgarten, B. 70, 2500 (1937).

stoff XIII (S. 5) und den entsprechenden Verbindungen waren Nitrone zu erwarten, doch bildeten sie sich bei Erwärmen mit überschüssigem p-Nitrosodimethylanilin nicht. Ein Versuch, bei dem aus der 2,4-Dinitrophenylverbindung bei Gegenwart von Alkali etwas Nitron erhalten wurde, ist nicht eindeutig, denn dieses könnte auch nach vorheriger Abspaltung des Benzoylrestes aus XLIV entstanden sein. Auch XLII und XLIII lieferten keine Nitrone, was wohl z. T. auf ihre außerordentlich geringe Löslichkeit zurückzuführen ist. Übrigens nehmen auch S c h n e i d e r und seine Mitarbeiter für ihre Betaine Mesomerie mit anderen Grenzformen an, darunter solchen mit Quadrupolen. Vielleicht bildet auch die 3,5-Dinitroverbindung XLV das Carbeniatzwitterion, wenn auch nur in so geringer Menge, daß es sich durch seine Farbe nicht bemerkbar macht, denn auch sie ergibt ein Nitron, wie überhaupt unter dem Einfluß der C = N-Doppelbindung die Benzylhalogenide nach der Gleichung $Ar \cdot CH_2 \cdot N(C_5H_5)\,Hlg + ONAr' + NaOH \rightarrow Ar \cdot CH : N(:O)\,Ar' + NaHlg + NC_5H_5$ zu reagieren vermögen [32]). Bei den Versuchen, aus 4,4'-Dinitrodiphenylbrommethan[33]) durch Erhitzen mit Pyridin, Verjagen des letzteren, Ausziehen mit Wasser und Alkalischmachen das entsprechende aci-Nitrobetain darzustellen, entstand keine Fällung, sondern nur eine nicht sehr intensive, rotviolette Färbung, die bei Schütteln mit Chloroform fast ganz verschwand; das Chloroform hatte sich intensiv dunkelgrün gefärbt. Nach einigem Stehen war alles gelb geworden. Dieses offenbar unbeständige und nur in sehr schlechter Ausbeute entstandene Betain wurde daher nicht näher untersucht, ebensowenig das bei Erhitzen von p-Nitrophenyl-bromacetonitril und Pyridin vorübergehend gebildete rote Betain, das sich nicht isolieren ließ. 2,4, 2',4'-Tetranitrodiphenylmethan reagierte mit Brom im Rohr erst bei höherer Temperatur unter Verharzung.

XLII und XLIII wurden nach einer neuen Methode dargestellt, welche die Reaktionsfähigkeit des Wasserstoffs der Methinenolbetaine ausnutzt, nämlich durch vielstündiges Erhitzen von XIII, bzw. der entsprechenden Chlordinitroverbindung mit starker Salzsäure, wobei der Benzoylrest abgespalten wurde. In derselben Weise konnte auch XLIV aus der ω-Dinitrophenylphenacylverbindung

[32]) F. Kröhnke, B. 71, 2583 (1938).
[33]) Diss. A. Leiser, Berlin 1932.

erhalten werden, allerdings nur in geringer Ausbeute. Da nun aber XLIV mit p-Nitrosodimethylanilin in Pyridin und Nitron und letzteres mit Säuren in 2,4-Dinitrobenzaldehyd übergingen, war auch gleichzeitig die dieser Verbindung zuerteilte Formel bewiesen, indem diese auf dem beschriebenen Wege in Benzoesäure, Dinitrobenzaldehyd und Pyridin zerlegt wurde.

Beständige Betaine mit einem anderen als dem Pyridinrest wurden nicht erhalten. Das XLIV entsprechende Isochinoliniumbetain war nur wenige Augenblicke beständig. In Dimethylanilin, das sich zur Darstellung von Enolbetainen als sehr geeignet erwiesen hatte[11]), löste sich 2,4-Dinitrobenzylchlorid mit dunkelroter Farbe, die bei vorsichtigem Erwärmen über der Flamme nach Blau umschlug. Die blaue Farbe dürfte wohl dem aci-Nitrobetain zukommen, doch konnte dieses nicht isoliert werden. Bei Erhitzen in Lösungsmitteln trat keine Reaktion ein.

Versuche.

Zur Darstellung der im folgenden beschriebenen Verbindungen wurden 1/200 Mol Phenacylcyclammoniumsalz in 25—30 ccm Wasser gelöst und einige Minuten mit einer Lösung von 1/200 Mol des Polynitrochlorbenzols in etwa 50 ccm Chloroform nach Zusatz von 1,4 g (1/200 Mol) Kaliumcarbonat in 25—30 ccm Wasser geschüttelt. Beide Schichten wurden noch einmal ausgewaschen und die chloroformische Lösung mit Petroläther gefällt, ohne vorher zu trocknen; denn es zeigte sich, daß Natriumsulfat das Produkt reichlich, oft größtenteils festhält. — Bei der Makroverbrennung der Dinitro- und Trinitroverbindungen ergaben sich oft um etwa 1% zu niedrige C-Zahlen. Die Ursache ist Schwerverbrennlichkeit, es kommt aber wohl hinzu, daß die meisten Substanzen schon bei recht niedriger Temperatur kräftig verpuffen, so daß selbst im Gemisch mit Kupferoxyd ein Teil nicht zu CO_2 verbrannt wurde. Die Substanz wurde daher mit Quarz gemischt, in ein langes Schiffchen gebracht und lagenweise ein Gemisch von Bleichromat-Kaliumdichromat dazwischengeschichtet. So wurden befriedigende Zahlen erhalten.

ω-(2,4,6-Trinitrophenyl)-phenacyl-pyridinium-enolbetain (XIII): Ausb. 65—85%; metallisch glänzende, schwarzviolette, kurze Nadeln, Schmp. bei langsamem Erhitzen 142° (Zers.); kaum löslich in Wasser,

nur mäßig und mit violetter Farbe in den meisten organischen Mitteln außer den Kohlenwasserstoffen. Kaum Verlust über P_2O_5 bei 20°.

$C_{19}H_{12}O_7N_4$ (408) Ber. C 55.88, H 2.94, N 13.72.
Gef. „ 56.13, „ 3.41, „ 13.58.

Das Chlorid fällt auf Zusatz von Äther zur Lösung des Betains in alkoholischer Salzsäure; rote, sechsseitige Blättchen, Schmp. 156°. Kein Verlust.

$C_{19}H_{13}O_7N_4Cl$ (444.5) Ber. N 12.61, Cl 7.98.
Gef. „ 12.54, „ 7.89 (titr.).

Das hellgelbe Perchlorat reagierte sauer gegen Lackmus; es ist ziemlich löslich in Wasser und Alkohol; Schmp. nach dem Abpressen auf Ton gegen 75°; nach dem Trocknen über P_2O_5 trat bei etwa 122° ohne vorheriges Schmelzen lebhafte Verpuffung ein.

Die ω-(2,4-Dinitrophenyl)verbindung, entsprechend der vorhergehenden mit Dinitrochlorbenzol erhalten, bildete rotbraune, zu Aggregaten vereinigte Nadeln und Blättchen, Ausb. 50—60%. Schmp. 187° (Zers.). Bei raschem Erhitzen Verpuffung. Kein Verlust.

$C_{19}H_{13}O_5N_3$ (363) Ber. C 62.80, H 3.58.
Gef. „ 62.3, „ 4.0.

Aus der gelben Lösung in Salzsäure fällte Perchlorsäure ein Harz, das allmählich in farblose, prismatische Nadeln vom Schmp. 157° überging. Sie lösten sich in Wasser beim Erwärmen oder auf Zusatz von etwas Alkohol mit rötlicher Farbe (Hydrolyse) und saurer Reaktion gegen Lackmus.

Die ω-(2,4-Dinitro-5-chlorphenyl)verbindung, entspr. in 65% Ausb. erhalten, bildete metallisch grünglänzende, in der Durchsicht rote, gerade Prismen vom Schmp. 167° (Zers.). Kein Verlust.

$C_{19}H_{12}O_5N_3Cl$ (397.5) Ber. C 57.36, H 3.04.
Gef. „ 57.50, „ 3.29.

Die Substanz aus p-Methylphenacyl-pyridiniumenolbetain und Pikrylchlorid entstand in 45% Ausbeute: rhombische, braunrote, derbe Tafeln, Schmp. 168—169°. Kein Verlust.

$C_{20}H_{14}O_7N_4$ (422) Ber. C 56.87, H 3.32.
Gef. „ 57.05, „ 3.18.

Der braune, metallisch glänzende Pikrylchloridfarbstoff aus p-Chlorphenacyl-pyridinium-enolbetain bildete sich zu 89% d. Th.; Schmp. 154—155° (Aufschäumen); Lösung in Chloroform violett, in Alkohol rot. Verlust 1.28%.

$C_{19}H_{11}O_7N_4Cl$ (442.5) Ber. N 12.66.
Gef. „ 12.30.

ω-(2,4,6-Trinitrophenyl)-phenacyl-isochinoliniumenolbetain: Ausbeute 75—95%. Schmp. getr. 119—120° (Zers.). Die 20°-trockne Verbindung erwies sich als Dihydrat: violette Nadeln.

$C_{23}H_{14}O_7N_4$, $2H_2O$ (494) Ber. C 55.86, H 3.26.
Gef. „ 55.93, „ 3.64.
„ 56.11, „ 3.33.

Bei 50—60° über P_2O_5 verlor die Substanz 1 Mol. Wasser; bei stärkerem Erhitzen trat Zersetzung ein.

$C_{23}H_{14}O_7N_4$, H_2O (476) Ber. C 57.97, H 3.38.
Gef. „ 57.88, „ 3.72.

Spaltung mit Alkali: Zu 300 mg der Chlordinitroverbindung in 30 ccm Alkohol wurden 30 ccm 2n-Natronlauge gegeben und 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Bei Ansäuern mit Salzsäure fiel ein dunkler amorpher Niederschlag, der nach einigem Stehen in der Kälte abgesaugt wurde. Aus der Flüssigkeit wurden mittels Äthers 80 mg Benzoesäure isoliert, d. h. 87% d. Th., die als Ester und nach Sublimation durch Mischprobe identifiziert wurde. Schmp. und Mischschmp. 121°.

0,7 g ω-Trinitrophenyl-phenacyl-pyridinium-enolbetain wurden in 25 ccm Alkohol gelöst und 25 ccm 2n-Natronlauge dazugegeben. Das nach einigem Stehen ausgeschiedene Produkt (rote Substanz A) wurde mit verdünnter Salzsäure kurz ausgekocht und mit Wasser halogenfrei gewaschen. Es ließ sich aus Alkohol oder Aceton nur schwer umkrystallisieren, gut aber aus Acetophenon und etwas Alkohol. Ausbeute 460 mg (getrocknet). Feine rote Nadeln, Schmp. 269°. Bei raschem Erhitzen trat schwache Verpuffung ein. Die Verbindung war alkalifrei. Sie entstand auch bei Einwirkung von Alkalicarbonat oder Ammoniak. Sie löste sich in Pyridin mit roter Farbe. Über P_2O_5 bei 80—100° kein Verlust.

Ber. für $C_{19}H_{11}O_5N_3$ (361): C 63.14, H 3.07, N 11.63.
Gef. „ 63.10, „ 3.49, „ 11.94.
„ 63.46, „ 3.63.

In genau der gleichen Weise wurden aus 1 g der entsprechenden Chlorphenacylverbindung 0,6 g einer in roten Nadeln krystallisierenden und bei 281° schmelzenden Substanz B erhalten. Kein Verlust.

Ber. für $C_{19}H_{10}O_5N_3Cl$ (395.5) C 57.65, H 2.55, N 10.63.
Gef. „ 57.82, „ 3.01, „ 11.11.

Die Analysenwerte liegen in der Größenordnung derjenigen Zahlen, die unter der Annahme berechnet wurden, daß ein Molekül HNO_2 herausgespalten wird, doch stimmen nicht alle gefundenen mit den so errechneten Werten befriedigend überein.

Ähnliche rote Verbindungen wurden aus allen anderen dargestellten ω-Trinitrophenylbetainen erhalten, nämlich der p-Methylphenacylverbindung (rote, glitzernde, lange schiefe Prismen) und, allerdings in geringerer Ausbeute, aus Trinitrophenyl-phenacyl-isochinolinium-enolbetain. Diese Körper wurden nicht analysiert. Aus denjenigen der farbigen Substanzen, die weniger als drei Nitrogruppen enthielten, konnten analoge Verbindungen nicht dargestellt werden.

Die alkoholisch-wässerigen Mutterlaugen der roten Körper enthielten Benzoesäure garnicht oder nur spurenweise. Sie gaben aber nach dem Einengen im Vakuum alle üblichen qualitativen Reaktionen der Nitrite. Nach Kochen mit Harnstoff blieben diese aus. Nach Oxydation mit Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure ließ sich erwartungsgemäß Nitrat nachweisen. Dieses wurde in einem quantitativen Versuch (mit A) mittels Nitrons gefällt. Es wurden 78% derjenigen Menge erhalten, die bei Abspaltung einer Nitrogruppe zu erwarten war.

Versuche, das Molekulargewicht der roten Substanzen auf kryoskopischem Wege in Acetophenon zu bestimmen, blieben erfolglos, da sich auch bei der von Gorelli und Montanari[34]) zur Behebung dieser Schwierigkeit vorgeschlagenen Arbeitsweise die Unterkühlung der Lösung nicht aufheben ließ und reproduzierbare Werte nicht

[34]) Gazz. chim. 24 b, 229 (1894).

zu erhalten waren. Mischungen von A mit Campher zeigten keinen konstanten Schmelzpunkt.

Nach einstündigem Erhitzen von 1 g A in etwa 50 Tln. konz. Salzsäure war fast alles verschwunden. Es hatte sich eine dunkle Lösung gebildet, die noch einige Stunden weitererhitzt und dann ausgeäthert wurde. Nach Verdampfen des Äthers hinterblieben gegen 260 mg unreiner Benzoesäure, die nach Sublimation im Glührörhrchen den richtigen Schmp. und Mischschmp. zeigten. Aus der salzsauren wässerigen Lösung fielen beim Verdünnen braune Nadeln, die zur Reinigung in 50 Tln. Acetophenon gelöst wurden; Lösung tief rot. Beim Erkalten krystallisierte ein Teil aus, der zur Analyse verwendet wurde. Der Rest wurde mit Petroläther gefällt. Bei Erhitzen einer Probe im Schmelzpunktsröhrchen verfärbte sich diese oberhalb 270°, fiel bei 308° stark zusammen und war bei 316° noch nicht geschmolzen. Bei Erhitzen im Glührörhrchen über freier Flamme trat Schmelzen und gleich anschließend Verpuffung ein. Die Verbindung bildete mit konz. Salzsäure sofort eine wasserhelle Lösung, aus der sie bei hinreichender Verdünnung vollständig wieder ausgeschieden wurde. Ein Perchlorat konnte aus der salzsauren Lösung nicht erhalten werden. Alkoholische Salzsäure löste nicht. Verlust 0,37%.

Elementaranalyse: C 57.85, H 2.23, N 16.52.

Die Verbindung aus Chinaldinjodäthylat und 2,3-Dichlornaphthochinon-1,4 wurde ganz genau wie die oben beschriebenen Verbindungen dargestellt. Ausbeute 55% d. Th. an indigoblauen Nadeln; Graufärbung bei 170—177°, weiterhin Zersetzung ohne Schmelzen. Verlust bei 60° 25—26%, anscheinend Krystallchloroform (ber. 24,8%). Die Lösungen in organischen Mitteln waren grün.

$C_{22}H_{16}O_2NCl$ (362) Ber. C 73.01, H 4.45.
Gef. „ 72.84, „ 4.68.

Die Verbindung aus Phenacylpyridiniumenolbetain und 2,3-Dichlornaphthochinon-1,4 entstand in 82% Ausbeute. Grüne Nadeln. Zur Analyse wurde mit Petroläther-Chloroform, dann Petroläther und schließlich Äther gut gewaschen und 2—3 Stunden im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.

$C_{23}H_{14}O_3NCl$ (387) Ber. C 71.21, H 3.64, N 9.16.
Gef. „ 70.90, „ 3.84, „ 9.51.

Beim Liegen an der Luft sowie beim Stehenlassen der Lösung in Chloroform trat Rotfärbung ein, desgleichen beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen; ein anderes, sofort auf Ton und anschließend in die Pistole über P_2O_5 gebrachtes Präparat ließ sich länger aufheben. Zur Darstellung der roten Verbindung wurde in der Pistole langsam auf etwa 120° erwärmt und solange bei dieser Temperatur belassen, bis die Farbe rein rot geworden war (1—2 Stdn.) Die Reaktion erfolgte unter Entwicklung von HCl. Das Produkt löste sich in Alkohol und Aceton nur recht schwierig. Zur Reinigung wurde es mit verdünnter Salzsäure kurz ausgekocht, in etwa 10 Tln. Acetophenon gelöst und unter Zusatz von etwas Äther krystallisieren gelassen. Leuchtend hellrote, leicht gekrümmte, lange Nadeln, Schmp. 253—254°. Bei 160° kein Verlust.

Elementaranalyse: gef. C 79.21, H 4.13, N 4.13.
„ 79.70, „ 3.71.

Die Verbindung erwies sich als halogenfrei. Bei 10-stdg. Kochen mit konz. HCl wurde sie nicht verändert.

Verbindung aus Chloranil und Phenacyl-pyridinium-enolbetain: In einer 300 ccm Pulverflasche wurden 1,2 g staubfein gepulverten Chloranils mit 75 ccm Chloroform übergossen, die Lösungen von 1,4 g Phenacylpyridiniumbromid in 30 ccm Wasser und 1,4 ccm Kaliumcarbonat in Wasser hinzugegeben und 5 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Dann ließ man das Chloroform verdunsten, saugte ab und wusch mit Wasser, bis dieses chlorionenfrei ablief. Ausb. 67%. Dunkelgrüne Nadeln, die wohl Krystallchloroform enthielten. Schmp. 185°. Die Verbindung ließ sich nicht unzersetzt umkrystallisieren Eine Analyse gelang nicht, denn die Substanz verlor im Vakuum über P_2O_5 auch nach einer Woche noch an Gewicht und lieferte dann zu hohe C-Werte.

Die Molekülverbindung des Phenacylpyridiniumenolbetains mit Trinitrobenzol wurde wie die Verbindungen mit Pikrylchlorid dargestellt. Tief rotbraune, quadratische Blättchen, Schmp. 152° (Aufschäumen).

$C_{13}H_{11}ON, C_6H_3(NO_2)_3$ (410) Ber. C 55.60, H 3.44,
Gef. „ 55.35, „ 3.3
(mit SiO_2 u. Bichromat).

Säuren zerlegen die Verbindung in ihre Komponenten.

II.

Die Umsetzung von Phenacylpyridiniumenolbetain mit Benzylhalogeniden gelang zunächst auf folgendem Wege: 1,4 g (1/200 Mol) des Pyridiniumsalzes wurden in 12 ccm absol. Alkohols und 4 ccm Wasser gelöst und mit 0,2 g Benzylchlorid (0,28 g Bromid) sowie 3,33 ccm 1n-NaOH versetzt. Nach je 8—12 Stunden wurden noch zweimal die gleichen Mengen davon zugegeben, insgesamt also 0,6 g Benzylchlorid (0,85 g Bromid) (1/200 Mol) und 10 ccm 1n-NaOH (2/200 Mol). Nach Verschwinden der Chloranilreaktion wurde mit viel Wasser versetzt, ausgeäthert (etwas Harz und Ausgangsmaterial), angesäuert, die gebildete Benzoesäure durch erneutes Ausäthern entfernt und die Lösung im Vakuum auf etwa 10 ccm eingeengt. Nun wurde das Pyridiniumsalz mit 2n-Natriumperchloratlösung ausgefällt. Ausb. mit Benzylchlorid 21%, mit dem Bromid 53% der Theorie. Die Präparate zeigten mit einem Vergleichspräparat nach F. Kröhnke [35]) den richtigen Schmp. und Mischschmp. von 140—142°.

Schneller und in etwas besseren Ausbeuten wurde die Verbindung jedoch in folgender Weise erhalten, nach der auch die übrigen hier neu beschriebenen Körper dieser Klasse gewonnen wurden: 1,4 (1/200 Mol) Phenacylpyridiniumbromid in etwa 4 ccm Wasser und die Lösung von 1/200 Mol Benzylhalogenid in etwa 16 ccm Alkohol wurden zu 1 g $Ca(OH)_2$ oder 4 g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ in eine Stöpselflasche gegeben und auf der Maschine bis zum Verschwinden der Chloranilreaktion geschüttelt. Die Reaktion war nach 1—3 Stunden beendet. Nunmehr wurde filtriert, mit Wasser nachgewaschen und das Filtrat mit viel Wasser verdünnt. Nun wurden entweder wie oben die Perchlorate dargestellt, oder aber nach dem Ausäthern mit der betreffenden Halogenwasserstoffsäure kräftig angesäuert, die Benzoesäure durch nochmaliges Ausäthern entfernt und die Lösung ganz eingedampft. Aus dem im Vakuumexsikkator getrockneten Rückstand wurde das Pyridiniumsalz mit absol. Alkohol herausgelöst.

N-(β-Phenyl-äthyl)-pyridiniumbromid entstand in 64% Ausbeute. Aus Alkohol-Äther schneeweiße, schimmernde Blättchen, Schmp. 126°. Verlust 3.60%.

$C_{13}H_{14}NBr$ (264) Ber. Br 30.27, gef. 30.13 (titr.).

Das Perchlorat wurde aus Benzylchlorid mit 25%, aus Benzylbromid mit 63% und aus Benzyljodid mit 68% Ausbeute erhalten. In 50%igem Alkohol waren die Ausbeuten die gleichen, in absol. Alkohol

[35]) B. 67, 666 (1934).

entstanden aus Benzylchlorid jedoch nur 8.5% der Theorie an Perchlorat. Blättchen, Sintern ab 138°, Schmp. 140—142°.

N-(p-Nitrophenyl-äthyl)-pyridiniumbromid: Ausb. 18,5%. Farblose, lange, schiefwinklige Blättchen, Schmp. 181°. (Aus 6 Tln. Alkohol und Äther, Tierkohle!) Verlust 0,5%.

$C_{13}H_{13}O_2N_2Br$ (309) Ber. Br 25.92, gef. Br 25.47 (titr.).

Das Perchlorat entstand aus p-Nitrobenzylchlorid mit 7%, aus dem Bromid mit 21% Ausbeute. Nadeldünne, farblose Prismen (aus Wasser), Schmp. 138—140°. Kein Verlust.

$C_{13}H_{13}O_6N_2Cl$ (328) Ber. C 47.47, H 3.99, N 8.52.
Gef. „ 47.45, „ 4.22, „ 8.77.

N-(p-Chlorphenyl-äthyl)-pyridiniumbromid: spielend löslich in Wasser und Alkohol. Bei Eindunsten der alkohol. Lösung hinterblieben zu strahligen Aggregaten vereinigte, lange gebogene Nadeln Schmp. 149—151°. Verlust 1,9%.

$C_{13}H_{13}NBrCl$ (298,5) Ber. Br 26.77, gef. 26.66 (titr.)

Das Perchlorat entstand mit 63% Ausbeute. Aus Wasser (Tierkohle!) feine, lange, farblose Nadeln, Schmp. 132—134°. Verlust 1,6%.

$C_{13}H_{13}O_4NCl_2$ (318) Ber. C 49.06, H 4.12, N 4.41, Cl 22.30.
Gef. „ 49.04, „ 4.31, „ 4.67, „ 22.25.

o-Nitrobenzylchlorid reagierte unter diesen Bedingungen nicht.

2,4-Dinitrobenzylchlorid lieferte eine fast schwarze Lösung, aus der kein Phenäthylsalz erhalten wurde.

N-(p-Bromphenyl-äthyl)-pyridiniumperchlorat: Ausb. bis zu 50%. Aus Wasser dünne Blättchen. Sintern ab 115, Schmelzen unscharf um 135—140°.

$C_{13}H_{13}O_4NClBr$ (362.5) Ber. C 43.04, H 3.59.
Gef. „ 43.40, „ 3.76.

N-(o-Bromphenyl-äthyl)-pyridiniumperchlorat: Ausb. 35%. Aus 13 Tln. Wasser Blättchen; Sintern oberhalb 115, Schmelzen unscharf um 135—140°.

$C_{13}H_{13}O_4NClBr$ (362.5) Ber. N 3.86, gef. N 3.92.

Gab man zu der gelben Lösung von Phenacylpyridiniumenolbetain in Chloroform langsam chloroformische Jodlösung, färbte sich die erstere erst tief grün, dann rot. Die rote Lösung wurde bei Zugabe von Betain wieder grün; die grüne färbte sich bei Schütteln mit Säure rot und auf neuerlichen Zusatz von Betain oder beim Stehenlassen

unter wässeriger Kaliumcarbonatlösung wieder grün. Nach Behandeln des Betains (in Chloroform) mit 1 Mol $NaJ.J_2$ und Natriumbicarbonat hinterließ die Chloroformschicht beim Abdunsten nur ganz wenig organische Substanz. Die wässerige Lösung gab nach Ansäuren mit HCl weder mit Perchlorat noch mit Pikrinsäure einen Niederschlag. Die zu erwartende ω-jodierte Verbindung hätte in Phenylglyoxal [36]) übergehen können, das seinerseits durch Alkalien in Mandelsäure übergeführt wird, doch war durch langes Stehenlassen eines Ansatzes mit konz. NaOH, Ansäuern und Ausäthern keine Mandelsäure zu erhalten und eigenartigerweise auch nur wenig Benzoesäure.

Bei Unterschichten einer wässerigen Lösung von ω-Bromphenacylpyridiniumbromid mit einer Lösung von Phenacylpyridiniumenolbetain in Chloroform wurde eine ganz ähnliche Farberscheinung beobachtet: das Chloroform färbte sich erst satt rot, dann grün. Die grüne Lösung wurde bei Übergießen mit Salzsäure hellrot.

Aus Bromcyan und Phenacylpyridiniumenolbetain entstand eine amorphe, orangefarbene Verbindung, die sofort in Zersetzung überging.

III.

Zu einer aus 2 Mol. Phenacylpyridiniumbromid und 1 Mol. Kaliumcarbonat bereiteten Lösung des Enolbetains in Chloroform wurde ein Mol. Bromacetophenon geschüttet. Es löste sich beim Umschütteln sofort auf. Die Lösung färbte sich dunkler und erwärmte sich schwach. Sie wurde einige Stunden — meist über Nacht — stehengelassen. Nun wurde das ausgeschiedene Bromid abgesaugt, mit Chloroform nachgewaschen und die chloroformische Lösung verdunsten gelassen. Roch der Rückstand nach Bromacetophenon, so wurde er durch Behandeln mit wässerigem Pyridin oder einfacher durch Stehenlassen mit Pyridin im Exsikkator davon befreit. Dann wurde mit Wasser gewaschen, bis dieses keine Chloranilreaktion mehr gab, und auf Ton gebracht. Alsdann wurde mit Äther einige Male ausgekocht und schließlich im Soxhlet-Apparat, ebenfalls mit Äther, einige Stunden extrahiert. Die Hauptmasse blieb als brauner Rückstand ungelöst. Die mit Äther herausgelösten wechselnd gelben oder roten Produkte gaben untereinander keine Schmelzpunktsdepressionen und erwiesen sich als identisch. Ihre Mengen waren wechselnd. Aus 12,4 g Phenacylpyridiniumbromid und 3,6 g Bromacetophenon wurden 1,1—1,7 g an farbiger Substanz erhalten. Rückstand 2—3 g.

[36]) F. Kröhnke, B. 66, 1386 (1933).

Die orangefarbene Substanz wurde aus Alkohol oder besser Essigester umkrystallisiert. Nadeln. Schmp. 130—132°. Bei häufigem Umkrystallisieren aus Alkohol sank der Schmp. wieder; bei längerem Kochen darin trat Zersetzung ein. Verlust 0,5%.

Ber. für $C_{16}H_{12}O_2$ (236) C 81.35, H 5.09.
„ „ $C_{32}H_{24}O_4$ (472) „ 81.35, „ 5.09.
Gef. „ 80.85, „ 5.42.

Das gelbe Perchlorat schmolz bei 182—184°.

Bei Umsetzen von Phenacylpyridiniumbromid mit Dibenzoylbrommethan durch Schütteln mit Natriumcarbonat in Wasser-Chloroform entstand aus der wässerigen Schicht spurenweise ein hellgelbes Perchlorat; nicht untersucht.

IV.

2.4-Dinitrobenzylpyridiniumchlorid: In 80-proz. Ausbeute aus 6.5 g Dinitrobenzylchlorid[37]) in 26 ccm Alkohol durch 70 Min. langes Erhitzen mit 5 ccm Pyridin in der Druckflasche auf dem Wasserbad; ferner in 12-proz. Ausbeute und daher präparativ unlohnend neben 54% d. Th. an Benzoesäure durch 100stündiges Erhitzen des ω-(2.4-Dinitrophenyl)-phenacyl-piridinium-enolbetains (S. 23) in konz. Salzsäure. Die entstandenen Salze wurden durch Schmp. und Misch-Schmp. miteinander identifiziert, ebenso die aus ihnen mit p-Nitrosodimethylamin dargestellten Nitrone (s. u.). Das Chlorid bildete aus 3 Tln. Alkohol feine Nadeln und schmolz unter Zers. über 190°.

$C_{21}H_{10}O_4N_3Cl$ (29.5) Ber. Cl 12.00 Gef. (kein Verlust) 12.00 (titr.).

Das Perchlorat krystallisierte aus 15 Tln. Wasser in rhombischen Tafeln; unlöslich in Alkohol; Schmp. 160—161°.

Das aci-Nitrobetain schied sich auf Zusatz von 4 ccm n-Natronlauge zur eisgekühlten Lösung von 0.6 g Chlorid in 100 ccm Wasser in dunkelblauen Nadeln aus. Der Niederschlag wurde auf dem Filter mit Wasser gewaschen, bis dieses farblos und chlorionenfrei ablief und das stark wasserhaltige Produkt sofort auf Ton gebracht; nach 1—2 Stdn. roch es jedoch deutlich nach Pyridin, es ließ sich daher keine Elementaranalyse ausführen. Das rasch auf Ton getrocknete Betain schmolz bei 124—126°. Bei wiederholtem Ausschütteln der farblosen bis hellgelben Mutterlauge mit Chloroform färbte sich dieses

[37]) Friedländer u. Cohn, Monatsh. Chem. 23, 545 (1902).

immer wieder blau. In der wässerigen Lösung ist also wohl die Ammoniumbase in geringen Mengen enthalten. Perchlorat konnte weder aus der wässerigen noch aus der Chloroformschicht erhalten werden. Nach 36-stdg. Stehenlassen hatte sich die Mutterlauge gelbbraun gefärbt und gab an das Chloroform keinen Farbstoff mehr ab. Das frisch gefällte Betain war in Säuren glatt löslich. Aus der Lösung in verd. Salzsäure fiel mit Perchlorsäure das 2.4-Dinitrobenzylpyridiniumperchlorat, Schmp. 160—161°.

2.4-Dinitro-phenyl-N-4'-dimethylaminophenyl-nitron[38]): Aus 0.9 g Dinitrobenzyl-pyridiniumchlorid in 15 ccm Alkohol mit 0.45 g p-Nitroso-dimethylanilin und 0.28 g Piperidin, später Zugabe von Wasser: Ausbeute fast quantitativ. Aus Acetophenon rotbraune Nadeln vom Schmp. 198° unt. Zers. (Barrow 194°); in heißem Alkohol sowie Aceton nur wenig löslich.

$C_{15}H_{14}O_5N_4$ (330) Ber. N 16.96. Gef. 16.83.

Das Nitron entstand auch zu 85% d. Th. bei 1-stg. Schütteln von 60 mg gut gepulvertem aci-Nitrobetain mit 40 mg Nitrosodimethylanilin in 10 ccm Alkohol bei 37°. Spaltung des Nitrons mit heißer 5n-Schwefelsäure lieferte den 2.4-Dinitrobenzaldehyd, Schmp. und Misch-Schmp. 72°.

2.4-Dinitrophenyl-N-phenylnitron[38]): analog mit Nitrosobenzol. Aus 15 Tln. Essigester gelbe Prismen vom Schmp. 152° (Zers.).

$C_{13}H_9O_5N_3$ (287) Ber. N 14.63. Gef. N 14.42.

2.4-Dinitro-benzyl-isochinoliniumchlorid: Durch 3-stg. Erhitzen von 4.3 g Dinitrobenzylchlorid und 4 g Isochinolin in 25 ccm Alkohol in einer Druckflasche auf dem Wasserbade; Ausb. 6.2 g (82% d. Th.); aus wenig Alkohol kleine, rhombische Krystalle vom Schmp. 180°. Verlust 7.2%.

$C_{16}H_{12}O_4N_3Cl$ (345.5) Ber. Cl 10.26. Gef. (titr.) 10.10.

Mit Alkali fällt aus der wässerigen Lösung ein amorpher blauer Niederschlag, der schon nach wenigen Min., rascher nach Zugabe von Chloroform, in ein Zers.-Produkt übergeht.

o-Nitrobenzyl-isochinoliniumchlorid: Aus 2.5 g o-Nitrobenzylchlorid und 2.2 g Isochinolin durch 2-stg. Erhitzen in 40 ccm Alkohol wie üblich. Ausb. 1,8 g (52% d. Th.). Aus Alkohol und Äther schiefe domatische Prismen; Schmp. 140°. Verlust 3.55%.

---

[38]) Diese Nitrone haben F. Barrow, E. D. Griffith u. E. Bloom, Journ. chem. Soc. London 121, 1713 (1922) erhalten aus 2,4-Dinitrobenzylchlorid und Nitrosodimethylanilin bzw. Nitrosobenzol.

$C_{16}H_{13}O_2N_2Cl$ (300.5) Ber. Cl 11.80. Gef. (titr.) 11.72.

Das Perchlorat krystallisierte aus 50 Tln. Wasser in quadratischen Blättchen, Schmp. 178—179°.

Mit Alkali fiel aus der Lösung des Chlorides in Wasser ein weißlich-gelber, amorpher Niederschlag, der sich in Salzsäure nicht wieder auflösen ließ und durch Behandeln mit Salzsäure, Filtrieren und Zugeben von 2-n-Natriumperchloratlösung kein o-Nitrobenzylisochinoliniumperchlorat lieferte.

4-Chlor-2-nitrobenzyl-pyridiniumbromid: 5 g p-Chlorbenzylbromid wurden in der von Friedländer und Cohn angegebenen Weise [37]) nitriert. Durch Eingießen der Reaktionsmasse in Eiswasser, Ausäthern, Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat und Eindunstenlassen wurde ein öliges (bei langem Stehen krystallisierendes) Produkt erhalten, das in 15 ccm Alkohol gelöst und mit 2,5 ccm Pyridin 1½ Stunden in einer Druckflasche auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Die erstarrte Masse wurde mit Äther verrührt und abgesaugt. Ausb. 2.5 g, d. h. 30% d. Th., bezogen auf das p-Chlorbenzylbromid. Aus 50 Tln. Alkohol unter Zusatz eines Tropfens 8.8-n HBr (Tierkohle) schmale sechsseitige Blättchen. Schmp. 239°. Verlust 0.1%.

$C_{12}H_{10}O_2N_2BrCl$ (329.5) Ber. Br 24.25. Gef. (titr.) 24.00.

Das Perchlorat bildete aus Alkohol-Äther Blättchen vom Schmp. 172—173°.

Bei Übergießen mit eiskalter verd. Natronlauge färbte sich das Bromid erst blau, dann braun. Die wässerige Lösung wurde bei Zugabe von Alkali sofort braunrot. Die Farbe ging bei Schütteln auch in Chloroform. Aus sehr konz. Lösung fiel ein amorpher Niederschlag.

4-Chlor-2-nitrophenyl-N-4′-dimethylaminophenyl-nitron: Aus 0.66 g Chlornitrobenzylpyridiniumbromid und 0.30 g Nitrosodimethylanilin in 30 ccm Alkohol und 2.5 ccm 1-n. Natronlauge (mit Piperidin erfolgte keine Reaktion) und restloses Ausfällen mit Wasser. Ausb. 88%. Aus Alkohol und Wasser goldgelbe, gebogene Nadeln, Schmp. 195—196°.

$C_{15}H_{14}O_3N_3Cl$ (319.5) Ber. N 13.15. Gef. 12.97.

Durch Erhitzen von 2.4-Dinitrobenzylchlorid mit Chinolin in Alkohol, Benzol oder Nitromethan konnte das erwartete Salz nicht dargestellt werden.

2.4.6-Trinitro-benzyl-pyridiniumchlorid: 6 g ω-Trinitrophenyl-phenacycl-pyridinium-enolbetain (S. 22) wurden mit 300 ccm konz.

Salzsäure 65 Stdn. erwärmt. Es schied sich etwas Harz ab. Längeres Erhitzen schädigte die Ausbeute. Ausäthern lieferte 85% d. Th. an Benzoesäure. Den Rückstand der wässerigen Lösung ließ man im Exsikkator krystallisieren: 1.99 g (40% d. Th.). Aus 10 Tln. Alkohol mit Äther kleine prismatische Nadeln vom Schmp. 140—141° (unt. Zers.) (getrocknet). Verlust 14.6%.

$C_{12}H_9O_6N_4Cl$ (340.5) Ber. Cl 10.42. Gef. Cl 10.71 (titr.).

Das Perchlorat bildete aus 20 Tln. 50-proz. Alkohol lange, 6-seitige Blättchen, die sich über 210° zersetzten.

Das aci-Nitrobetain davon wurde aus der wässer. Lösung mit Diäthylamin oder n/10-Natronlauge erhalten: feine, gekrümmte, schwarzbraune Nadeln von metallischem Oberflächenglanz. Zur Analyse wurde die auf Ton abgepreßte Substanz bei 20° im Vak. über P_2O_5 getrocknet.

$C_{12}H_8O_6N_4$ (340.5) Ber. C 47.37, H 2.63, N 18.42.
Gef. „ 46.91, „ 2.75, „ 18.18.

Das Betain verpuffte je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens bei 140° oder höher, manchmal unter Flammenerscheinung. Es ist in allen Lösungsmitteln sehr wenig löslich, am ehesten noch in Chloroform mit violetter Farbe. Mit Salzsäure erhält man glatt das obige Chlorid zurück.

2.4-Dinitro-5-chlorbenzyl-pyridiniumchlorid wurde durch 200-stdg. Erhitzen von 3 g Chlordinitrophenyl-phenacyl-pyridiniumenolbetain (S. 23) in 150 ccm konz. Salzsäure in der oben beschriebenen Weise mit 62-proz. Ausbeute erhalten und bildete nach mehrmaligem Reinigen aus Alkohol-Äther Nadeln; Zers. kurz über 190° (Aufschäumen); kein Verlust.

$C_{12}H_9O_4N_3Cl_2$ (330) Ber. Cl 10.75 Gef. Cl 10.85 (titr.).

Das Perchlorat bildete aus Wasser und etwas Alkohol 6-seitige Tafeln vom Schmp. 174—175°. Kein Verlust.

Die winzigen Krystalle des Betains daraus sind in Chloroform violettstichig blau und in dieser Lösung mehrere Tage haltbar. Sie zersetzten sich langsam um 150° unter Aufblähen.

$C_{12}H_8O_4N_3Cl$ (293.5) Ber. C 49.06, H 2.73, N 14.31.
Gef. „ 48,81, „ 2.87, „ 14.54.

Beim Trocknen trat großer Verlust ein.

Mit Perchlorsäure wurde das Perchlorat zurückgewonnen. Schmp. und Misch-Schmp. 174°.

3.5-Dinitrobenzylbromid: Durch 40-stdg. Erhitzen von 3.5-Dinitrotoluol[39]) mit 1 Mol. Brom im Rohr auf 110°. Reinigung durch Destillation bei 177°/0.3 mm. Aus 20 Tln. Ligroin rhomb. Blättchen vom Schmp. 65—66°. Ausb. 62% d. Th.

3.5-Dinitrobenzyl-pyridiniumbromid daraus durch mehrstdg. Erhitzen in 15 Tln. Alkohol mit Pyridin in einer Druckflasche auf dem Wasserbad. Aus 80 Tln. Wasser bastförmige Blättchen vom Schmp. 273—274°. Kein Verlust.

$C_{12}H_{10}O_4N_3Br$ (340) Ber. Br 23.61. Gef. Br 23.78 (titr.).

Das sehr schwer lösliche Perchlorat bildete aus Wasser Blättchen vom Schmp. 191—192°.

p-Dimethylamino-phenyl-nitron daraus in üblicher Weise mit n-Natronlauge in quantitativer Ausbeute. Schmp. 239° (Zers.).

$C_{15}H_{14}O_5N_4$ (330) Ber. N 16.96. Gef. N 16.80.

In einem Falle wurde eine andere Substanz erhalten, die aus 100 Tln. Essigester rote, rhomb. Tafeln bildete; Schmp. 191°. N 16.00.

Spaltung des Nitrons durch Erhitzen mit 5-n. Schwefelsäure, Ausäthern und Umkrystallisieren aus Wasser; Schmp. 84—85°; Angabe für 3.5-Dinitrobenzaldehyd[40]) 85°.

p-Nitro-diphenylmethyl-pyridiniumperchlorat: Aus p-Nitrodiphenylmethan[41]) durch Bromieren in 4 Tln. Eisessig in der Druckflasche in 4½ Stdn. Die mit Wasser und Äther behandelte Bromverbindung wurde mit reinem Pyridin (Überschuß!) auf dem Wasserbad 3 Stdn. erhitzt, das Pyridin völlig vertrieben, der Rückstand mit Wasser und Äther behandelt, die wässer. Lösung mit Tierkohle geklärt, und mit Perchlorsäure und etwas Alkohol das Perchlorat, zunächst harzig, abgeschieden. Kleine Prismen aus Wasser und etwas Alkohol; Schmp. 133°. Kein Verlust.

$C_{18}H_{15}O_6N_2Cl$ (390.5) Ber. N 7.17. Gef. N 6.90.

Die wässer. Lösung wurde auf Zusatz von Natronlauge rot. Beim Schütteln mit Chloroform wurde dieses tief violett, dann sehr rasch hellrosa.

Dimethylaminophenylnitron daraus: in üblicher Weise mit n-Natronlauge; schiefe rote Okta- und Polyeder, aus 70 Tln. Essig-

---

[39]) p-Acettoluidid: B. 42, 3481 (1909); Nitrierung: B. 19, 717 (1886), Verseifung: Journ. chem. Soc. London 87, 1270 (1905).
[40]) Journ. chem. Soc. London 1933, 315.
[41]) W. Staedel, A. 283, 160 (1894).

ester, die sich bei etwa 155° unter Aufschäumen zersetzten. Kein Verlust.

$C_{21}H_{19}O_3N_3$ (361). Ber. N 11.64. Gef. N 11.63.

Die Spaltung mit 5-n. Schwefelsäure und etwas Alkohol lieferte p-Nitro-benzophenon; Schmp. (Nadeln aus Alkohol) 135°, Angabe 138° [42]).

Bei Erhitzen von 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenyl-methan mit einem Mol. Brom im Rohr auf 85 bzw. 120° wurde das Ausgangsmaterial zurückgewonnen; bei 150—160° trat unter Verharzung Reaktion ein.

Nachtrag zu I.

Zur Darstellung des Betains XI wurde 1,1 g durch kurzes Erhitzen mit ein Mol. Brom in Chloroform bromierten 1.4-Diacetylbenzols mit 2 ccm Pyridin in 12 ccm Alkohol 40 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt; vollständige Auflösung trat während der ganzen Versuchsdauer nicht ein. Das mit Äther restlos ausgeschiedene Salz (Ausbeute 1.6 g, entspr. 98% d. Theorie) wurde aus 12 Rtln. 66-proz. Alkohols umkrystallisiert. Es war in Wasser glatt löslich und lieferte mit Alkalien einen gelben Niederschlag.

Durch kurzes Erhitzen mit Chinolin entstand das Chinoliniumsalz, aus dem sich mit Alkalien das erwartungsgemäß rote Betain ausschied.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Doz. Dr. Fritz Kröhnke, möchte ich auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank für seine stete Hilfsbereitschaft aussprechen.

[42]) B. 16, 2717 (1883).

Lebenslauf.

Am 2. Dezember 1912 wurde ich, Hans Schmeiss, als Sohn des Kaufmanns Bruno Schmeiss in Riga geboren. Michaelis 1931 verließ ich die 6. Oberrealschule zu Berlin mit dem Zeugnis der Reife, um an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin Chemie zu studieren. Hier fertigte ich in den Jahren 1937 bis 1939 am Chemischen Institut unter Leitung von Herrn Dr. Fritz Kröhnke die vorliegende Arbeit an.